

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



(2)

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>H01M 2/16, 4/02</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/20504</b>
		(43) Date de publication internationale: 4 juillet 1996 (04.07.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01742  
(22) Date de dépôt international: 27 décembre 1995 (27.12.95)  
(30) Données relatives à la priorité:  
94/15790 28 décembre 1994 (28.12.94) FR  
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAFT  
[FR/FR]; 156, avenue de Metz, F-93230 Romainville (FR).  
(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ANDRIEU, Xavier  
[FR/FR]; 13, rue des Noyers, F-91220 Breteigny-sur-Orge  
(FR). JOSSET, Laurence [FR/FR]; Résidence de l'Aunaie  
des Joncs, 6, rue Aristide-Briand, F-91530 Saint-Chéron  
(FR).  
(74) Mandataires: HUMBERT, Marie-Anne etc.; Sospi, 14-16, rue  
de la Baume, F-75008 Paris (FR).

F=20512

(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Publiée**

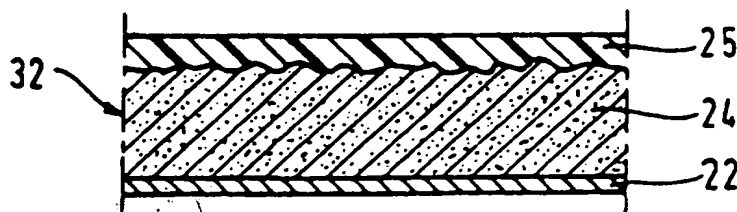
*Avec rapport de recherche internationale.  
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.*

(54) Title: BIFUNCTIONAL ELECTRODE FOR AN ELECTROCHEMICAL GENERATOR OR SUPERCAPACITOR, AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: ELECTRODE BIFONCTIONNELLE POUR GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE OU SUPERCONDENSATEUR ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract

An electrode for an electrochemical generator or a supercapacitor with a non-aqueous liquid electrolyte. The electrode (32) includes a first electronically conductive porous layer (24) comprising at least one first surface coated with a second microporous layer (25) made of polymeric material and produced by coagulating the polymer from a solution thereof impregnated into said first surface.



(57) Abrégé

La présente invention a pour objet une électrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, électrode (32) comprenant une première couche poreuse électroniquement conductrice (24), ladite première couche comportant au moins une première face recouverte d'une deuxième couche microporeuse (25) constituée d'un matériau polymère, caractérisée en ce que ladite deuxième couche est réalisée par coagulation dudit polymère à partir d'une solution dudit polymère imprégnant ladite première face.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT; sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Electrode bifonctionnelle pour générateur électrochimique ou  
supercondensateur et son procédé de fabrication

La présente invention concerne une électrode bifonctionnelle pour générateur électrochimique ou  
5 supercondensateur. Elle s'étend en outre à son procédé de fabrication.

Les électrodes des générateurs électrochimiques et des supercondensateurs classiques sont séparées par une couche d'un matériau isolant poreux qui est imprégné d'électrolyte.  
10 Ce séparateur constitue un composant indépendant, généralement disponible commercialement, qui est assemblé avec les autres composants lors du montage de l'élément électrochimique (générateur ou supercondensateur). Il doit donc posséder une tenue mécanique intrinsèque suffisante  
15 pour être manipulable et résister aux contraintes d'une fabrication industrielle automatisée. Ces composants présentent l'inconvénient d'être coûteux et de n'être pas spécifiquement adaptés au type de générateurs dans lequel ils sont utilisés. Les séparateurs classiques limitent  
20 l'amélioration des performances des générateurs électrochimiques et des supercondensateurs.

Afin de faciliter l'assemblage des composants, on a proposé d'utiliser un séparateur supporté par une électrode. La feuille poreuse servant de séparateur peut être  
25 préalablement fabriquée, puis rapportée sur l'électrode par un moyen mécanique comme le laminage ou la coextrusion avec le métal de l'électrode (EP-0 219 190 et EP-0 243 653), ou bien par une méthode chimique comme l'utilisation d'un adhésif (EP-0 195 684). L'opération est délicate à mettre en  
30 oeuvre pour éviter d'endommager le séparateur, ce qui exige un séparateur épais et de bonne tenue mécanique. En outre l'adhérence obtenue est imparfaite et les risques de décollement sont importants si l'électrode subit des variations dimensionnelles.

Le séparateur peut aussi être directement formé sur l'électrode qui lui sert de support.

Par exemple, une méthode consiste à déposer sur l'électrode le matériau du séparateur sous la forme d'une  
5 couche continue qui est rendue poreuse au cours d'une opération ultérieure, habituellement grâce à un additif porophore ajouté dans le matériau. Les demandes de brevet européen EP-0 143 566 et EP-0 146 246 décrivent une  
10 électrode de lithium métallique sur laquelle est déposée une couche d'un matériau protecteur non-poreux, par exemple par laminage ou extrusion. Ce matériau est ensuite rendu poreux par réaction avec l'un des composants de l'électrode ou grâce à la présence d'un additif. Cette méthode implique  
15 plusieurs opérations et l'utilisation d'additifs porophores dont le choix est limité par leur élimination complète ou par leur compatibilité avec les composants et les conditions de fonctionnement de l'élément électrochimique.

D'autres méthodes permettent de déposer directement une couche poreuse sur une électrode de métal massif. La  
20 demande de brevet européen EP-0 143 562 décrit le dépôt d'une couche poreuse sur une électrode en lithium à partir d'une solution qui est ensuite évaporée. Selon d'autres méthodes, le dépôt du monomère en solution peut être suivi de sa polymérisation in situ.

25 Les brevets américains US-4,885,007 et US-4,524,509 décrivent une méthode permettant d'envelopper des électrodes de plomb par un séparateur microporeux. Cette méthode consiste à tremper les électrodes dans une solution de revêtement contenant un polymère et une charge, puis à  
30 effectuer un séchage à l'air. L'ensemble de ces opérations est renouvelé plusieurs fois pour obtenir un séparateur d'une épaisseur suffisante. Cette méthode nécessite de nombreuses manipulations

Le brevet américain US-3,023,261 décrit une méthode pour réaliser un ensemble électrode-séparateur pour accumulateurs à électrolyte alcalin aqueux. Les électrodes sont immergées dans une solution contenant une résine synthétique insoluble dans l'eau et un polymère gonflant dans l'eau, puis un lavage à l'eau est effectué afin d'éliminer toute trace du solvant. Le polymère gonflant dans l'eau est destiné à permettre l'accès de l'électrolyte vers l'électrode. Il est conseillé d'utiliser la quantité maximale de ce polymère sans compromettre la tenue mécanique du séparateur. Les caractéristiques du séparateur obtenu dépendent essentiellement du choix et de la teneur en polymère gonflant dans l'eau.

Les méthodes connues réalisant la mise en forme du séparateur directement sur l'électrode permettent d'améliorer l'adhérence entre le séparateur et l'électrode. Mais ces méthodes comportent de nombreuses étapes et mettent souvent en jeu des additifs de mise en forme dont les effets sur le fonctionnement de l'élément électrochimique peuvent être indésirables.

La présente invention a pour but de proposer une électrode incluant en outre la fonction de séparateur dont la fabrication soit plus simple et plus facile que par les méthodes connues.

25 L'objet de la présente invention est une électrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, électrode comprenant une première couche poreuse électroniquement conductrice, ladite première couche comportant au moins une première face recouverte d'une deuxième couche microporeuse constituée d'un matériau polymère, caractérisée en ce que ladite deuxième couche est réalisée par coagulation dudit polymère à partir d'une solution dudit polymère imprégnant ladite première face.

L'électrode selon l'invention remplit donc simultanément la fonction de siège de la réaction électrochimique, qui met en jeu la matière active contenue dans la première couche, et la fonction de séparateur assurée par la deuxième couche microporeuse qui s'imprègne de l'électrolyte liquide introduit dans le générateur ou le supercondensateur. La première et la deuxième couches sont ainsi étroitement liées l'une à l'autre, ce qui leur permet d'accompagner toute variation dimensionnelle de l'électrode au cours du cyclage.

De préférence encore, le volume poreux de ladite deuxième couche est compris entre 30% et 95%. Une porosité supérieure à 95% affecte la tenue mécanique du séparateur, mais si la porosité est insuffisante la deuxième couche introduira une résistance trop élevée en série.

De préférence, l'épaisseur de ladite deuxième couche est comprise entre  $10\mu\text{m}$  et  $100\mu\text{m}$ . Si l'épaisseur de la deuxième couche est trop faible, la répartition de matière sera inhomogène et la tenue mécanique du séparateur sera insuffisante (risque de perforation). L'augmentation de l'épaisseur de la deuxième couche au-delà de  $100\mu\text{m}$  n'améliore pas les performances du générateur, mais conduit à une diminution de la capacité volumique par un accroissement du volume occupé par le séparateur.

Les polymères constituant ladite deuxième couche sont choisis pour leur résistance aux conditions de fonctionnement et leur inertie chimique vis à vis des composants du générateur électrochimique ou du supercondensateur.

Selon une première variante de réalisation, ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère choisi

parmi le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorure de vinyl (PVC), le polymétacrylate de méthyle, le triacétate de cellulose (CA), une polysulfone, un polyéther, une polyoléfine comme le polyéthylène (PE), l'oxyde de  
5 polyéthylène (PEO), le polypropylène (PP), et leurs copolymères.

Selon une deuxième variante de réalisation, ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère qui est un alliage du polyfluorure de vinylidène PVDF ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ )  
10 avec un polymère choisi parmi une polysulfone, le polymétacrylate de méthyle, la polyvinylpyrrolidone, et les copolymères de polyfluorure de vinylidène et de polytétrafluoréthylène (PTFE), de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluorure de propylène, de polyacétate de vinyl  
15 (PVAC) et d'alcool polyvinylique (APV). Le PVDF possède une grande résistance mécanique et de bonnes caractéristiques électrochimiques, et ses alliages ont une grande résistance à la fatigue et à l'abrasion

Dans certains cas il est nécessaire d'ajouter un agent  
20 mouillant dans la deuxième couche à raison de moins de 10% en poids de polymère. Cet agent permet d'améliorer la pénétration et la répartition de l'électrolyte dans le séparateur.

Selon une forme d'exécution de l'invention, ladite  
25 deuxième couche est constituée d'un matériau polymère réticulé. Ainsi la structure du polymère est rendue plus rigide, et lorsque le matériau s'imprègne d'électrolyte son gonflement reste faible.

La première couche de l'électrode est réalisée de  
30 manière connue en fonction du type de générateur ou de supercondensateur que l'on souhaite obtenir.

Lorsque la tenue mécanique de la première couche est insuffisante, ou bien que cette première couche n'est pas suffisamment conductrice, l'électrode selon l'invention comprend en outre un support conducteur de courant. Ce support peut être constitué par exemple par un feuillard métallique, un métal déployé, une grille ou un tissu métallique.

Selon une première forme d'exécution de l'invention, ledit support est situé au contact de ladite première face de ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite deuxième face de ladite première couche. L'électrode est composée de l'empilement du support de la première couche contenant la matière active et de la deuxième couche polymère.

Selon une deuxième forme d'exécution de l'invention, ledit support est inclus dans ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite première face et à ladite deuxième face de ladite première couche. Par exemple le support peut être placé au centre de la première couche dont chacune des deux faces est recouverte de la deuxième couche polymère.

La présente invention a aussi pour objet un supercondensateur comportant une électrode dans laquelle la première couche contient une matière électrochimiquement active choisie parmi le charbon actif et un oxyde d'un métal de transition, comme l'iridium ou le ruthénium, et une deuxième couche constituée de polyfluorure de vinylidène. Une telle électrode convient plus particulièrement à un supercondensateur à électrolyte organique. Le supercondensateur comporte au moins une électrode selon l'invention mais il peut tout aussi bien comporter à la fois une électrode et une contre-électrode selon l'invention.



La présente invention a encore pour objet un générateur électrochimique comportant une électrode dans laquelle la première couche contient une matière électrochimiquement active choisie parmi les matériaux susceptibles d'intercaler un cation alcalin et une deuxième couche constituée de polyfluorure de vinylidène. Une telle électrode est plus particulièrement destinée à être utilisée dans un générateur électrochimique au lithium. Le générateur électrochimique peut comporter une électrode, anode ou cathode, selon l'invention et une contre-électrode de type classique; il contient en outre un électrolyte non aqueux composé d'un sel de lithium dans un solvant organique. Mais le générateur électrochimique peut aussi comporter à la fois une cathode et une anode selon l'invention placée face à face, de telle sorte que la deuxième couche de chacune des électrodes se trouve en contact. L'épaisseur de la deuxième couche sur chacune des électrode est ajustée en conséquence.

Dans le cas d'un générateur électrochimique au lithium, le matériau susceptible d'intercaler un ion lithium est par exemple du graphite ou du coke lorsqu'il s'agit d'une anode ou bien un oxyde lithié ou non lithié d'un métal de transition, comme le manganèse, le vanadium, le nickel, le cobalt, chrome ou titane pour une cathode.

L'utilisation d'une électrode selon la présente invention permet de supprimer le séparateur en tant que composant distinct, tout en constatant au niveau du couple électrochimique une percolation ionique et une tenue mécanique améliorées. La deuxième couche peut atteindre une porosité élevée et ainsi retenir une quantité d'électrolyte suffisante pour assurer une durée de vie maximale au générateur ou au supercondensateur. L'emploi d'une telle électrode est compatible avec la plupart des solvants d'électrolyte non aqueux.

L'électrode selon la présente invention permet d'augmenter la fiabilité des générateurs ou des supercondensateurs qui la contiennent, et d'améliorer leurs performances volumique et massique.

5 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une électrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, comprenant une première couche contenant la matière électrochimiquement active et une deuxième couche  
10 microporeuse constituée d'un matériau polymère. Ledit procédé comporte les étapes suivantes:

- on réalise ladite première couche,
- ladite première couche est recouverte d'un film de solution dudit polymère dans un solvant volatil,
- 15 - ledit film est ensuite mis en contact avec un premier non-solvant volatil miscible avec ledit solvant,
- ladite électrode est enfin séchée pour éliminer ledit solvant et ledit non-solvant.

Ledit solvant est un solvant organique choisi parmi  
20 la cyclohexanone, le dichlorométhane, la diméthylacétamide (DMA), la diméthylformamide (DMF), l'hexaméthylphosphoramide (HMP), la diméthylsulfoxyde (DMSO), le triéthylphosphate (TEP), la 1-méthyl-2-pyrrolidone ou N-méthylpyrrolidone (NMP) et leurs mélanges. On utilise de préférence un solvant  
25 organique dans lequel le polymère se dissout sans difficultés et qui peut être facilement éliminé par chauffage à une température modérée sans risque d'endommager la matière active.

Le polymère choisi est mis en solution concentrée dans  
30 ce solvant. La concentration en polymère ne doit pas être trop élevée car c'est l'un des paramètres qui conditionne la porosité de la deuxième couche; il est préférable que la solution contienne au moins 50% de solvant.

Selon une variante de réalisation ladite solution comprend en outre un non-solvant dans une proportion insuffisante pour provoquer la précipitation du polymère. On entend par non-solvant, un liquide dans lequel le polymère  
5 n'est pas soluble (non-solvant fort) ou est très peu soluble (non-solvant faible) à la température d'opération. Dans le cas où le non-solvant choisi est l'eau pure ou en mélange, cette température est comprise entre 5°C et 80°C. La présence d'une faible quantité d'un non-solvant faible  
10 favorise l'organisation tridimensionnelle du polymère lors de sa précipitation.

Le polymère en solution est déposé à la surface de la première couche de l'électrode par une méthode connue comme l'immersion, l'enduction, la pulvérisation, etc... Cette  
15 surface présente des irrégularités et une certaine porosité qui sont comblées par la solution et facilite l'accrochage de la deuxième couche.

Selon une variante de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la première couche est imprégnée  
20 superficiellement d'un agent mouillant avant d'être recouverte dudit film de solution de polymère. Cet agent mouillant est par exemple un solvant organique volatil.

Le film de solution de polymère est ensuite mis en contact avec le non-solvant. Le solvant est alors remplacé  
25 par le non-solvant avec lequel il est miscible, ce qui provoque la précipitation du polymère. La récupération ultérieure du solvant extrait par le non-solvant est facilitée. Si le non-solvant choisi est l'eau, le procédé selon l'invention a l'avantage de ne pas être polluant pour  
30 l'environnement et de faciliter le recyclage des solvants.

Ledit premier et/ou ledit deuxième non-solvant sont choisis parmi l'eau, l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), l'éthylène glycol, le glycérol, l'acétone, le carbonate de propylène (PC), le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le butanol, le  
35 pentanol, l'acétonitrile et leurs mélanges.

Un film de polymère solide recouvre alors la surface de l'électrode. Il suffit d'évaporer par chauffage modéré le non-solvant, et éventuellement une partie du solvant résiduel, pour obtenir l'électrode selon l'invention. On  
5 peut réitérer les étapes du procédé plusieurs fois si on souhaite obtenir une deuxième couche plus épaisse.

Selon une autre variante, le procédé comporte en outre une étape de réticulation dudit polymère après séchage de ladite électrode, ladite solution contenant un agent de  
10 réticulation. Cette étape supplémentaire s'avère nécessaire pour certaines applications où une tenue mécanique élevée du séparateur est requise.

Le procédé de réalisation d'une électrode selon l'invention se compose d'opérations simples et permet la  
15 fabrication en continu de tous les constituants du couple électrochimique. En supprimant l'étape de découpe du séparateur en tant que composant, on évite les pertes de matières qui résultent habituellement des chutes de découpe, ainsi on minimise la quantité de matière perdue. Le coût de  
20 fabrication de l'électrode selon la présente invention est par conséquent inférieur à celui d'une électrode de l'art antérieur associée à un séparateur classique. En limitant le nombre d'opérations, on obtient un ensemble électrode-séparateur dont la réalisation est plus simple et  
25 plus fiable que par les procédés connus.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants de modes de réalisation, donnés bien entendu à titre illustratif mais nullement limitatif, en référence au dessin  
30 annexé sur lequel:

- la figure 1 représente une vue en coupe éclatée d'un générateur électrochimique au lithium de type bouton selon l'art antérieur,

- la figure 2 représente une vue schématique partielle  
35 en coupe d'une électrode selon la présente invention,

- la figure 3 est analogue à la figure 1 pour un générateur électrochimique au lithium comportant une électrode selon la présente invention,

- la figure 4 montre les courbes d'évolution au cours du cyclage de la capacité C (en mAh/g) restituée par un générateur selon l'invention et d'un générateur de l'art antérieur en fonction du nombre de cycles effectués,

- la figure 5 montre les courbes d'évolution au cours du cyclage de la capacité F (en Farads) déchargée par un supercondensateur selon l'invention.

- la figure 6 est une photo par microscopie électronique ( $0,5\text{cm}=1\mu\text{m}$ ) montrant la surface de la première couche de l'électrode,

- la figure 7 est une photo par microscopie électronique ( $1\text{cm}=1\mu\text{m}$ ) montrant la surface de la deuxième couche de l'électrode selon l'invention.

#### EXEMPLE 1

Afin de pouvoir tester une électrode de l'art antérieur, on réalise un générateur électrochimique 1 au lithium de type bouton tel que représenté sur la figure 1.

L'électrolyte est une solution d'un mélange de sels de lithium dans un solvant non-aqueux. Le solvant non-aqueux se compose de 20% de carbonate de propylène (PC), 20% de carbonate d'éthylène (EC) et de 60% de carbonate de diméthyle (DMC) dans lequel est dissous un mélange de sels de lithium composé de trifluorométhanesulfonimide de lithium  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (LiTFSI) à la concentration de 1,5M et de perchlorate de lithium  $\text{LiClO}_4$  à la concentration de 0,1M.

L'électrode positive 2 est composée d'un collecteur de courant sur lequel est déposée une couche constituée de 90% en poids de graphite mélangé à un liant polymère PVDF. L'électrode est séchée à  $110^\circ\text{C}$  puis elle est imprégnée d'électrolyte et laminée à chaud, avant d'être déposée dans la coupelle 3 du générateur.

Le séparateur 4 est constitué d'une feuille de polypropylène de porosité 45%, d'épaisseur 50 $\mu$ m et de diamètre 22mm, qui a pour référence commerciale "CELGARD 2502". Le séparateur est imprégné d'électrolyte et  
5 déposé sur l'électrode positive 2.

L'électrode négative 5 est une pastille de lithium métallique de diamètre 14mm. Une cale en inox 6 assure la reprise du courant et un ressort 7 maintient le contact entre les différents éléments du générateur. L'ensemble est  
10 recouvert par un couvercle 8 et un joint 9 assure l'étanchéité du générateur.

Le générateur 1 est cyclé entre 0 et 2 Volts à un courant de 20mA/g de graphite. La figure 4 montre la courbe de décharge 42 du générateur 1 de l'art antérieur. La  
15 capacité initiale est de 240mAh/g de graphite. Après 25 cycles, elle n'est plus que de 150mAh/g, soit une baisse de capacité de 37,5%.

#### EXEMPLE 2

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente  
20 invention, on réalise un générateur électrochimique 31 de type bouton tel que représenté en coupe éclatée sur la figure 3, comportant une électrode 32 selon l'invention.

On peut voir sur la figure 2 une vue partielle en coupe de la partie II de l'électrode 32. L'électrode 32 est  
25 composée d'un collecteur de courant 23 en feuillard de cuivre sur l'une des deux faces duquel est déposée une première couche 24 à partir d'une pâte constituée d'au moins 90% en poids de graphite mélangé à 10% d'un liant polymère PVDF. L'électrode est séchée à 110°C puis elle est laminée à  
30 chaud. Sa surface est visible sur la figure 6.

La fabrication de la seconde couche 25 de l'électrode 32 comporte les opérations suivantes. On enduit la face de la première couche 24 opposée au collecteur de courant 23 par une solution contenant 12,5% en poids de PVDF  
35 et 87,5% de TEP de manière à déposer un film de solution sur

sa surface. Après égouttage, l'électrode est plongée pendant 20 minutes dans l'eau qui est un non-solvant fort afin de provoquer la précipitation du polymère. L'électrode est ensuite séchée à l'air, d'abord à 35°C puis à 120°C, pour enlever toute trace d'eau. On obtient une couche de PVDF solide d'épaisseur 50µm et de porosité 75%, fortement adhérente à la première couche. Sa résistivité est environ cinq fois plus faible que celle du séparateur mentionné dans l'exemple 1. Sa surface est visible sur la figure 7.

10 L'électrode 32 préparée précédemment est imprégnée d'un électrolyte de même composition que celui décrit dans l'exemple 1 ce qui provoque le gonflement de la deuxième couche. Elle est disposée dans la coupelle 3 de telle sorte que le collecteur de courant 23 se trouve au contact de la 15 coupelle 3. Une anode 5 de lithium métallique est placée par dessus directement au contact de la deuxième couche 25. Une cale en inox 6 assure la reprise du courant et un ressort 7 maintient le contact entre les différents éléments du générateur. L'ensemble est recouvert par un couvercle 8 et 20 un joint 9 assure l'étanchéité du générateur.

Le générateur 31 est cyclé entre 0 et 2 Volts à un courant de 20mA/g de graphite. La figure 4 montre la courbe de décharge 41 du générateur 31 selon l'invention. La capacité initiale est de 350mAh/g de graphite. Après 25 50 cycles, elle est de 300mAh/g, soit une baisse limitée à 14,3%. Initialement la capacité du générateur 31 selon l'invention est supérieure de 46% par rapport à celle du générateur 1 de l'art antérieur décrit dans l'exemple 1, et cette valeur se maintient pendant plus de 50 cycles.

### 30 EXEMPLE 3

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente invention, on réalise un générateur électrochimique analogue à celui de l'exemple 2 mais dont la deuxième couche de l'électrode positive est réalisée de la manière suivante.

On enduit la face de la première couche par une solution de 9,1% en poids de PVDF, de 54,5% de NMP et de 36,4% d'éthanol de manière à déposer un film de solution sur sa surface. Après égouttage, l'électrode est plongée dans de l'eau portée à 80°C, elle est ensuite séchée à l'air à 35°C. On obtient une couche de PVDF solide de porosité 25%.

#### EXEMPLE 4

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente invention, on réalise un supercondensateur de type bouton comportant une électrode selon l'invention. L'électrode est composée d'un collecteur de courant qui est une feuille d'aluminium d'épaisseur 20µm sur l'une des deux faces duquel est enduite à l'aide d'une raclette une première couche d'une pâte constituée de 80% en poids de charbon actif de référence commerciale "SX ULTA NORIT" mélangé à 20% d'un liant polymère PVP en solution aqueuse. L'électrode est séchée pendant une heure à 110°C puis elle est laminée à chaud. La première couche est alors superficiellement imprégnée d'un agent mouillant, composé d'un mélange équivalent d'éthanol et de PC. Ceci permet en outre de faciliter l'élimination des bulles d'air et de limiter la pénétration du PVDF dans l'électrode.

La réalisation de la seconde couche comporte les opérations suivantes. Sur la surface de la première couche, on étale à l'aide d'une tournette (disque tournant) une solution contenant 9,5% en poids de PVDF, 40% de NMP et 50,5% de PC qui est un non-solvant faible. On trempe l'électrode pendant 15 à 20 minutes dans l'eau provoquant la précipitation du polymère. L'électrode est séchée à l'air à 35°C puis 110°C pour enlever toute trace d'eau et de solvants. On obtient alors une couche de PVDF de 50µm d'épaisseur et de porosité 50%, indissociable de la première couche.



L'électrode préparée précédemment est associée à une contre-électrode qui lui est analogue mais ne comporte pas de deuxième couche. L'électrolyte est un mélange de PC et de tétrafluoroborate d'éthylammonium  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  à une concentration de 1M.

Le supercondensateur est déchargé à plusieurs reprises à un courant de 1mA/g de charbon actif. La figure 5 montre l'évolution de la capacité (courbe 51) au cours du cyclage du supercondensateur selon l'invention. On constate une excellente stabilité de la capacité sur plus de 1000 cycles.

#### EXEMPLE 5

Afin de pouvoir tester une électrode selon la présente invention, on assemble un supercondensateur de type bouton analogue à celui décrit dans l'exemple 3, mais comportant deux électrodes selon l'invention placées face à face de telle sorte que la deuxième couche de chacune des électrodes soient en contact. Dans ce cas l'épaisseur de la deuxième couche de chaque électrode est de  $20\mu\text{m}$ . La présence de la deuxième couche améliore la tenue mécanique de chacune des électrodes. De plus la quantité de polymère utilisé put être minimisée par rapport au cas où le séparateur est porté par une seule électrode. Ici l'épaisseur totale des deuxièmes couches n'est que de  $40\mu\text{m}$ .

Bien entendu la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention. En particulier, on pourra sans sortir du cadre de l'invention utiliser pour réaliser la première couche toute matière électrochimiquement active d'électrode connue et tout liant polymère usuel. L'électrode selon l'invention peut être assemblée dans des éléments électrochimiques de forme géométrique et de dimension variées: cylindrique, prismatique, etc....

REVENDICATIONS

- 1./ Electrode pour générateur électrochimique ou supercondensateur à électrolyte liquide non-aqueux, électrode comprenant une première couche poreuse  
5 électriquement conductrice, ladite première couche comportant au moins une première face recouverte d'une deuxième couche microporeuse constituée d'un matériau polymère, caractérisée en ce que ladite deuxième couche est réalisée par coagulation dudit polymère à partir d'une  
10 solution dudit polymère imprégnant ladite première face.
- 2./ Electrode selon la revendication 1, dans laquelle le volume poreux de ladite deuxième couche est compris entre 30% et 95%.
- 3./ Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, dans  
15 laquelle l'épaisseur de ladite deuxième couche est comprise entre 10 $\mu$ m et 100 $\mu$ m.
- 4./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère choisi parmi le polyfluorure de  
20 vinylidène, le polychlorure de vinyl, le polyméthylmétacrylate, l'acétate de cellulose, une polysulfone, un polyéther, une polyoléfine, et leurs copolymères.
- 5./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, dans  
25 laquelle ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère qui est un alliage du polyfluorure de vinylidène avec un polymère choisi parmi une polysulfone, le polyméthylmétacrylate, le polyvinylpyrrolidone, et les copolymères de polyfluorure de vinylidène et de  
30 polytétrafluorure d'éthane, de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluorure de propylène, de vinylacétate et de vinylalcool.

6./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite deuxième couche contient en outre un agent mouillant dans une proportion inférieure à 10% en poids dudit polymère.

5 7./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit matériau polymère constituant ladite deuxième couche est réticulé.

8./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre un support conducteur de courant.

10 9./ Electrode selon la revendication 8, dans laquelle ledit support est situé au contact de ladite première face de ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite deuxième face de ladite première couche.

10./ Electrode selon la revendication 8, dans laquelle ledit  
15 support est inclus dans ladite première couche et ladite deuxième couche est adhérente à ladite première face et à ladite deuxième face de ladite première couche.

11./ Supercondensateur comportant une électrode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite première  
20 couche contient une matière électrochimiquement active choisie parmi le charbon actif et un oxyde d'un métal de transition, et ladite deuxième couche est constituée de polyfluorure de vinylidène.

12./ Générateur électrochimique comportant une électrode  
25 selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite première couche contient une matière électrochimiquement active choisi parmi les matériaux susceptibles d'intercaler un cation alcalin, et ladite deuxième couche est constituée d'un matériau polymère qui est le polyfluorure de  
30 vinylidène.

13./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 1 à 8, comportant les étapes suivantes:

- on réalise ladite première couche,
- on recouvre ladite première couche d'un film de solution dudit polymère dans un solvant volatil,
- ledit film est ensuite mis en contact avec un premier non-solvant volatil miscible avec ledit solvant,
- ladite électrode est enfin séchée pour éliminer ledit solvant et ledit non-solvant.

10 14./ Procédé de fabrication d'une électrode selon la revendication 11, dans lequel ledit solvant est un solvant organique choisi parmi la cyclohexanone, le dichlorométhane, la diméthylacétamide, la diméthylformamide, l'hexaméthylphosphoramide, la diméthylsulfoxyde, le triéthylphosphate, la N-méthylpyrrolidone et leurs mélanges.

15 15./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 et 12, dans lequel ladite solution comprend en outre un deuxième non-solvant dans une proportion insuffisante pour provoquer la précipitation du polymère.

16./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 à 13, dans lequel ledit premier et/ou ledit deuxième non-solvant sont choisis parmi l'eau, l'éthanol, l'éthylène glycol, le glycérol, l'acétone, le carbonate de propylène, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le butanol, le pentanol, l'acétonitrile et leurs mélanges.

17./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 à 14, dans lequel ladite première couche est imprégnée superficiellement d'un agent mouillant avant d'être recouverte dudit film de solution dudit polymère.

18./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 11 à 15, comportant en outre une étape de réticulation dudit polymère après séchage de ladite électrode, ladite solution contenant un agent de  
5 réticulation.

1/3

FIG. 1

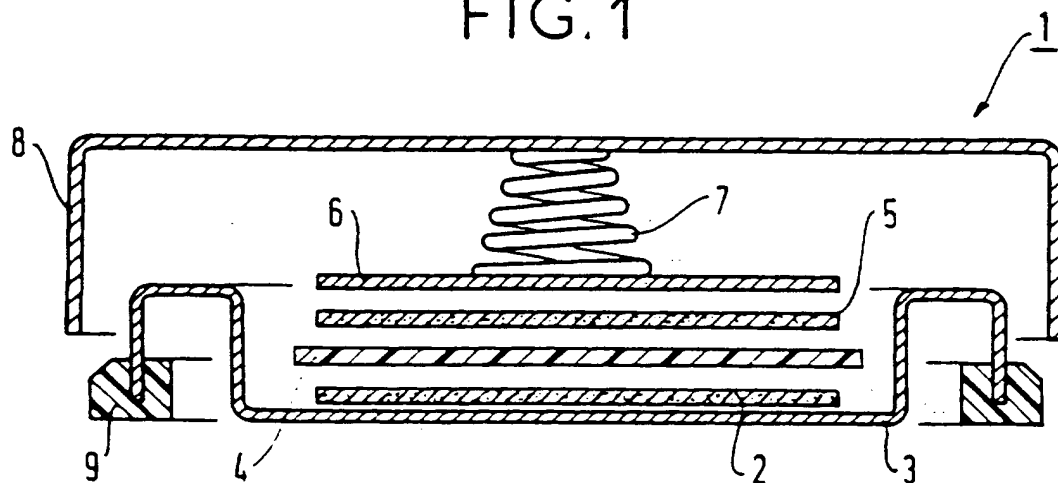


FIG. 2

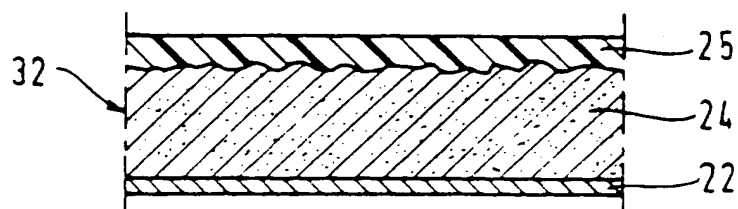
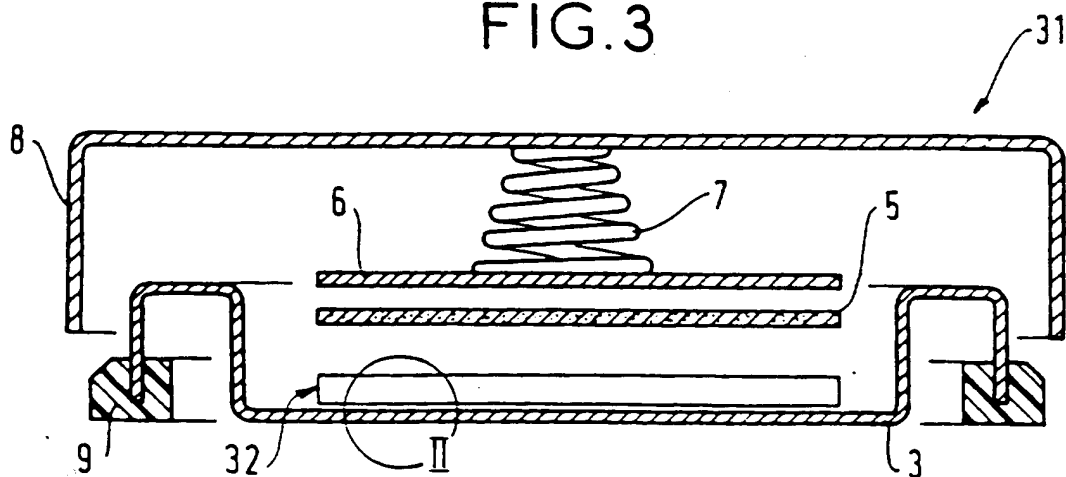


FIG. 3



2/3

FIG. 4

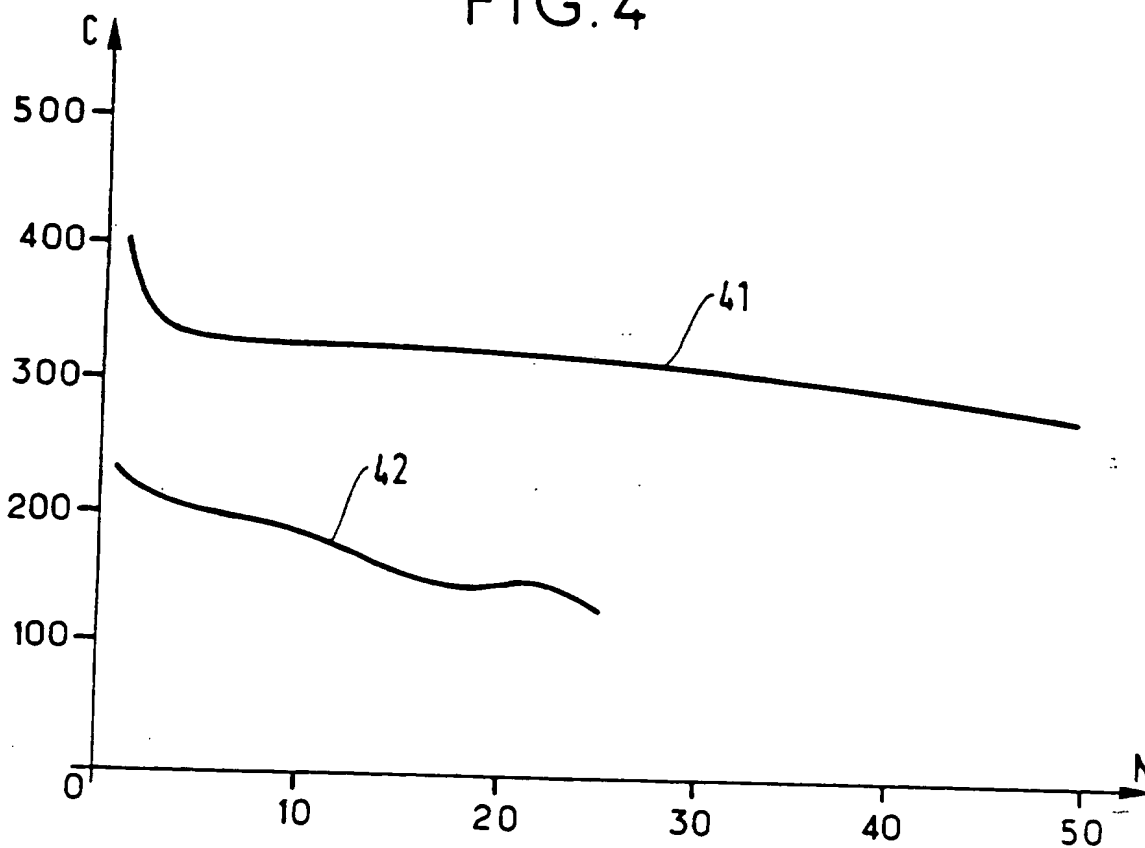
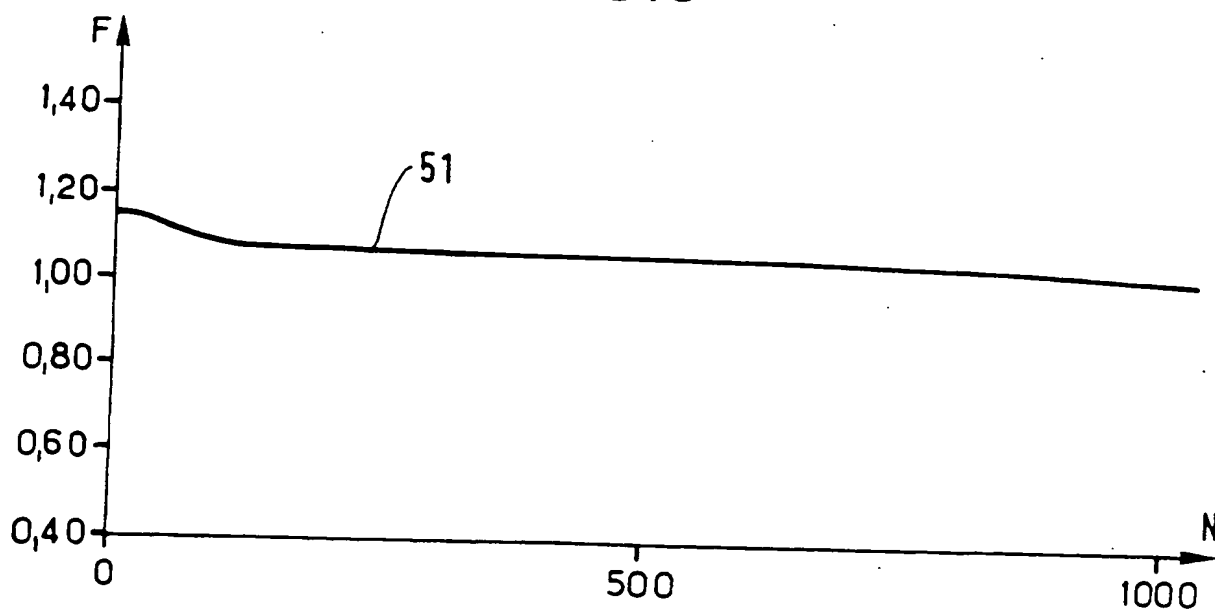


FIG. 5



3/3

FIG. 6

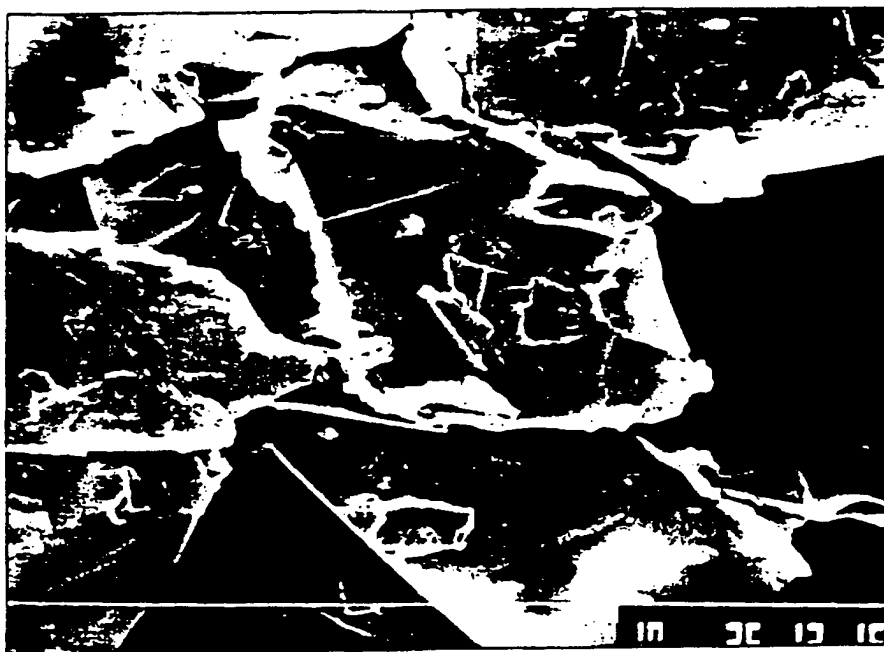
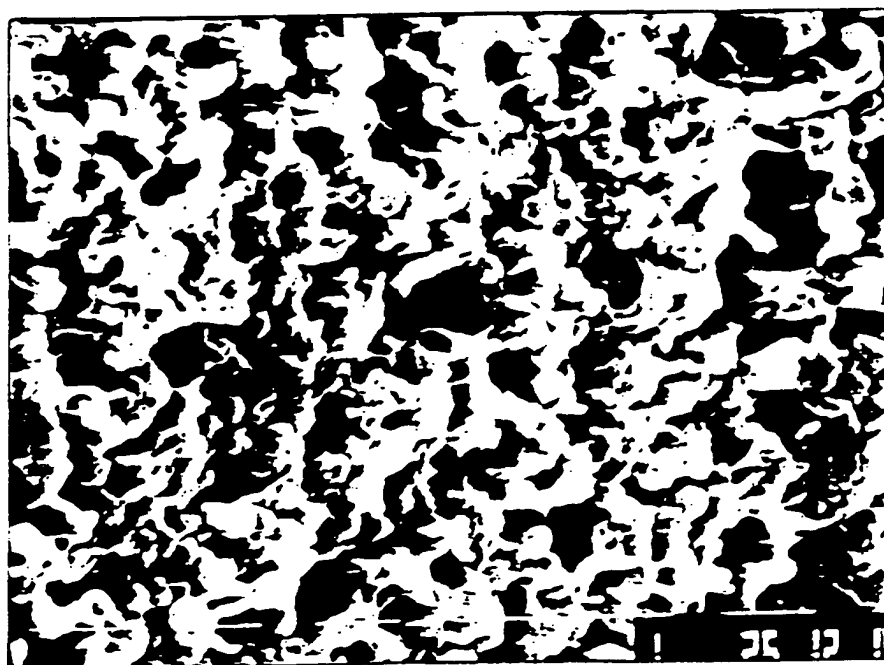


FIG. 7





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 95/01742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H01M2/16 H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 023 261 (ARNOLD S. LOUIS ET AL) 27 February 1962 cited in the application see claims 3,6,8 see column 1, line 38 - line 43 see column 1, line 52 - line 57 see column 1, line 70 - column 2, line 21; example 1 see column 2, line 44 - line 55 ---	1,4,6,8, 10,13, 14,16,17
A	EP,A,0 600 718 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 8 June 1994 see claims 57,62 see page 26, line 1 - line 17; example 40 see page 23, line 39 - line 44 see page 27, line 44 - line 49 see page 29, line 39 - line 45 --- -/-	12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \* A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \* L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* &\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 1996

Date of mailing of the international search report

14.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. ( - 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax ( - 31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 95/01742

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
X	US,A,4 524 509 (WEGNER PAUL C) 25 June 1985 cited in the application see claims 1,2,8,14; figure 21 see column 11, line 27 - column 12, line 16 see column 3, line 20 - column 4, line 9	13,14
A		1,4,8, 10,13
X	--- US,A,4 885 007 (WEGNER PAUL C) 5 December 1989 cited in the application see column 6, line 40 - column 8, line 7; figure 4 see column 4, line 30 - line 49 see column 7, line 16 - line 17 see column 7, line 43 - line 48	1,4,8, 10,13
A	--- EP,A,0 243 653 (GRACE W R & CO) 4 November 1987 cited in the application see page 27, paragraph 2 see page 29, last paragraph - page 33, paragraph 1	1,2,4, 8-10
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 16, 19 April 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149044, TAKEHATA, KOJI ET AL: "Continuous microporous-containing fluoropolymer membranes" XP002001519 see abstract & JP,A,04 239 041 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD., JAPAN)	5
A	--- EP,A,0 038 885 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 4 November 1981 see claims 1,17,31 see page 8, line 4 - line 18	4
A	--- EP,A,0 618 629 (GRACE W R & CO) 5 October 1994 see claims 2,4,9,10,12 see page 8, line 57 - page 9, line 15	4,5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01742

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3023261	27-02-62	NONE	
EP-A-0600718	08-06-94	JP-A- 6283157	07-10-94
		JP-A- 6168737	14-06-94
		JP-A- 6168721	14-06-94
		JP-A- 6168739	14-06-94
		JP-A- 6168715	14-06-94
		JP-A- 6196199	15-07-94
		AU-B- 5200393	09-06-94
		CA-A- 2110097	31-05-94
US-A-4524509	25-06-85	US-A- 4685415	11-08-87
US-A-4885007	05-12-89	NONE	
EP-A-0243653	04-11-87	US-A- 4654281	31-03-87
		US-A- 4735875	05-04-88
		US-A- 4731310	15-03-88
		AU-B- 605140	10-01-91
		AU-B- 7057087	01-10-87
		CA-A- 1278035	18-12-90
		DE-D- 3788671	17-02-94
		DE-T- 3788671	28-04-94
		ES-T- 2048727	01-04-94
		JP-A- 63250055	17-10-88
		CA-A- 1278033	18-12-90
		US-A- 4853305	01-08-89
		US-A- 5143805	01-09-92
		CA-A- 1278032	18-12-90
		CA-A- 1278034	18-12-90
EP-A-0038885	04-11-81	NONE	
EP-A-0618629	05-10-94	US-A- 5362581	08-11-94
		US-A- 5389433	14-02-95
		US-A- 5389463	14-02-95
		US-A- 5346788	13-09-94
		US-A- 5362582	08-11-94
		JP-A- 6302314	28-10-94

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 95/01742

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 H01M2/16 H01M4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US,A,3 023 261 (ARNOLD S. LOUIS ET AL) 27 Février 1962 cité dans la demande voir revendications 3,6,8 voir colonne 1, ligne 38 - ligne 43 voir colonne 1, ligne 52 - ligne 57 voir colonne 1, ligne 70 - colonne 2, ligne 21; exemple 1 voir colonne 2, ligne 44 - ligne 55 ---	1,4,6,8, 10,13, 14,16,17
A	EP,A,0 600 718 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 8 Juin 1994 voir revendications 57,62 voir page 26, ligne 1 - ligne 17; exemple 40 voir page 23, ligne 39 - ligne 44 voir page 27, ligne 44 - ligne 49 voir page 29, ligne 39 - ligne 45 ---	12

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 Avril 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14.05.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

D'hondt, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US,A,4 524 509 (WEGNER PAUL C) 25 Juin 1985 cité dans la demande voir revendications 1,2,8,14; figure 21 voir colonne 11, ligne 27 - colonne 12, ligne 16 voir colonne 3, ligne 20 - colonne 4, ligne 9	13,14
A	---	1,4,8, 10,13
X	US,A,4 885 007 (WEGNER PAUL C) 5 Décembre 1989 cité dans la demande voir colonne 6, ligne 40 - colonne 8, ligne 7; figure 4 voir colonne 4, ligne 30 - ligne 49 voir colonne 7, ligne 16 - ligne 17 voir colonne 7, ligne 43 - ligne 48	1,4,8, 10,13
A	EP,A,0 243 653 (GRACE W R & CO) 4 Novembre 1987 cité dans la demande voir page 27, alinéa 2 voir page 29, dernier alinéa - page 33, alinéa 1	1,2,4, 8-10
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 16, 19 Avril 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149044, TAKEHATA, KOJI ET AL: "Continuous microporous-containing fluoropolymer membranes" XP002001519 voir abrégé & JP,A,04 239 041 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD., JAPAN)	5
A	--- EP,A,0 038 885 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 4 Novembre 1981 voir revendications 1,17,31 voir page 8, ligne 4 - ligne 18	4
A	--- EP,A,0 618 629 (GRACE W R & CO) 5 Octobre 1994 voir revendications 2,4,9,10,12 voir page 8, ligne 57 - page 9, ligne 15 -----	4,5

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Recherche Internationale No

PCT/FR 95/01742

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3023261	27-02-62	AUCUN	
EP-A-0600718	08-06-94	JP-A- 6283157	07-10-94
		JP-A- 6168737	14-06-94
		JP-A- 6168721	14-06-94
		JP-A- 6168739	14-06-94
		JP-A- 6168715	14-06-94
		JP-A- 6196199	15-07-94
		AU-B- 5200393	09-06-94
		CA-A- 2110097	31-05-94
US-A-4524509	25-06-85	US-A- 4685415	11-08-87
US-A-4885007	05-12-89	AUCUN	
EP-A-0243653	04-11-87	US-A- 4654281	31-03-87
		US-A- 4735875	05-04-88
		US-A- 4731310	15-03-88
		AU-B- 605140	10-01-91
		AU-B- 7057087	01-10-87
		CA-A- 1278035	18-12-90
		DE-D- 3788671	17-02-94
		DE-T- 3788671	28-04-94
		ES-T- 2048727	01-04-94
		JP-A- 63250055	17-10-88
		CA-A- 1278033	18-12-90
		US-A- 4853305	01-08-89
		US-A- 5143805	01-09-92
		CA-A- 1278032	18-12-90
		CA-A- 1278034	18-12-90
EP-A-0038885	04-11-81	AUCUN	
EP-A-0618629	05-10-94	US-A- 5362581	08-11-94
		US-A- 5389433	14-02-95
		US-A- 5389463	14-02-95
		US-A- 5346788	13-09-94
		US-A- 5362582	08-11-94
		JP-A- 6302314	28-10-94